

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 10 MAR 2000
WIPO PCT

Bescheinigung

Die SKW Trostberg Aktiengesellschaft in Trostberg/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Natrium-Dicyanamid"

am 6. Februar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 01 B und C 07 C der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 25. Januar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 04 877.0

SKW Trostberg
Aktiengesellschaft

83308 Trostberg

Trostberg, 2. Februar 1999
Unser Zeichen: PAT/Dr.Schm-ml
SKW 1193

Verfahren zur Herstellung von Natrium-Dicyanamid

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Zudosierung des Chlorcyans in der Weise erfolgt, daß ein konstanter pH-Wert eingehalten wird.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohstoffe in einer solchen Konzentration eingesetzt werden, daß das Natrium-Dicyanamid bei der jeweiligen Reaktionstemperatur vollständig in Lösung bleibt.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das Natrium-Dicyanamid aus der Reaktionslösung auskristallisiert und nach den üblichen Methoden, wie z. B. Filtration, abtrennt.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionslösung vor der Kristallisation einer Behandlung mit Aktivkohle unterwirft.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionslösung mit 0,1 bis 5 g Aktivkohle pro Liter Lösung behandelt.

Die von Wirkstoffherstellern geforderte Reinheit von Natrium-Dicyanamid beträgt üblicherweise mindestens 97 Gew.-%, vielfach sogar min. 98 Gew.-%, die nach dem Verfahren gemäß CA 109;210 568 (1988) nicht erreicht wird.

Ein ähnliches Verfahren wird im CA-Referat Vol. 110;138 089 (1989) beschrieben, wobei eine Lösung von Chlorcyan in Benzol vorgelegt und Ammoniak zudosiert wird. Die Menge an vorgelegtem Chlorcyan sowie die Verwendung organischer Lösemittel - in diesem Fall des krebserregenden Benzols - machen dieses Verfahren großtechnisch unpraktikabel.

Das kanadische Patent 956 081 beschreibt einen alternativen Syntheseweg von Natrium-Dicyanamid ausgehend von Cyanamid, Natriumcyanid und Chlor unter Zudosieren von Natronlauge.

Aus der Reaktionsgleichung wird deutlich, daß auch bei diesem Verfahren pro Mol Natrium-Dicyanamid zwei Mol Natriumchlorid gebildet werden, mit der Folge, daß die bereits oben geschilderten Probleme der Abtrennung mit negativen Auswirkungen auf Produktreinheit und Ausbeute auftreten. Das Verfahren liefert zwar Umsätze von > 96 %, aber isolierte Ausbeuten von 73 bis 78 % bei einer Reinheit von 73 bis 86 Gew.-%. Dies spiegelt die Schwierigkeit der diskutierten Natriumchlorid-Abtrennung wieder. Auch unter dem Gesichtspunkt der Rohstoff- und Entsorgungskosten ist dieses Verfahren nachteilig, da die eingesetzten Rohstoffe Natriumcyanid und Chlor erheblich teurer sind als Chlorcyan und Natronlauge.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Natrium-Dicyanamid zu entwickeln, welches die genannten Nachteile entsprechend dem Stand der Technik nicht aufweist, sondern welches es erlaubt, Natrium-Dicyanamid aus großtechnisch verfügbaren, preisgünstigen Rohstoffen herzustellen und dabei den hohen Ansprüchen an die Sicherheit und die Produktreinheit gerecht wird.

stöchiometrische Nebenprodukt Natriumchlorid aber noch nicht auskristallisiert. Grundsätzlich ist es aber möglich, die Konzentrationen dieser Reaktionskomponenten unabhängig und beliebig zu wählen, wenn man den oben erwähnten Vorteil einer direkten Kristallisation des Produkts nicht beabsichtigt oder die Reaktionsmischung nachträglich durch Aufkonzentrieren oder Verdünnen auf die gewünschte Konzentration einstellt.

Chlorcyan lässt sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise als technisches Gas einsetzen, was sowohl für die Wirtschaftlichkeit als auch für die Anlagensicherheit von ausschlaggebender Bedeutung ist. Zum einen kann im Gegensatz zum Einsatz in kondensierter oder gelöster Form der hold up in einer Anlage auch bei einer großtechnischen Produktion äußerst gering gehalten werden und damit eine Gefährdung von Personal und Umwelt nahezu ausgeschlossen werden. Bei gasförmigem Chlorcyan besteht im Gegensatz zu kondensierten oder hochkonzentrierten Lösungen auch nicht die Gefahr einer spontanen, stark exothermen Trimerisierung.

Technisches Chlorcyan enthält auch Nebenbestandteile im Bereich von 3 bis 8 Vol.-%, wie z. B. Kohlendioxid oder Chlor. Auch hier hat sich überraschenderweise gezeigt, daß diese Nebenbestandteile zu völlig unschädlichen Produkten führen, die nicht im isolierten Natrium-Dicyanamid enthalten sind.

Es ist als ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens anzusehen, daß die Reaktion im Gegensatz zum Stand der Technik auch bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei 40 bis 80 °C, durchgeführt werden kann, ohne daß hierbei vermehrt Nebenreaktionen auftreten. Dies hat entscheidende Konsequenzen in ökologischer und verfahrenstechnischer Hinsicht. Die enorme Exothermie der Reaktion wird zum einen zum Erwärmen der kalt zudosierten Reaktionsparameter genutzt, zum anderen kann die überschüssige Wärme einfach über einen Wärmetauscher mit kaltem Wasser abgeführt werden. Bei den Verfahren entsprechend dem Stand der Technik reicht der Temperaturgradient von Reaktionslösung zu

Durch die gleichzeitige Dosierung der Rohstoffe in einen Reaktor (bspw. Verweilzeitreaktor) mit guter Durchmischung sind während des gesamten Reaktionsverlaufs immer die gleichen Konzentrations-, Temperatur- und pH-Bedingungen gegeben. Dies führt zu zwei wichtigen positiven Effekten, nämlich zum einen der Minimierung unerwünschter Nebenprodukte, z. B. Dicyandiamid und Natrium-N-cyanisoharnstoff, die eine saubere selektive Kristallisation des Produktes behindern und selbst schwer abzutrennen sind. Zum zweiten können dadurch die Dimensionen des Reaktors, des Wärmetauschers und anderer Apparate reduziert werden, was zu erheblichen Einsparungen bei Investitionen und Instandhaltung führt. Geeignete Reaktoren sind z. B. Kreislaufreaktoren mit statischen Mischern bzw. Mischdüsen oder Rührreaktoren mit Begasungsührer.

Im Anschluß an die Reaktion läßt sich Natrium-Dicyanamid aus der warmen Reaktionslösung direkt durch gezielte Kristallisation entweder batchweise über eine gesteuerte Abkühlkurve oder einen kontinuierlich betriebenen Kristallisator in sehr reiner Form auskristallisieren. Geht man von technischen Rohstoffen aus, so kann die Reaktionslösung noch geringe Mengen färbender Verunreinigungen enthalten, die in der Regel nicht hochmolekularer Natur sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann diese Färbung durch Behandlung mit Aktivkohle auch in sehr geringen Mengen effektiv beseitigt werden. Hierzu wird die Produktlösung in der Wärme mit 0,1 bis 5 g Aktivkohle pro Liter versetzt und die Kohle vor der Kristallisation wieder auf übliche Weise abgetrennt. Alternativ kann die Lösung auch über eine Aktivkohleschüttung oder mit Aktivkohle präparierte Filter gefahren werden.

Als wichtiger Vorteil der vorliegenden Erfindung muß die Tatsache angesehen werden, daß trotz hoher Konzentration das Produkt in der Reaktionsmischung gelöst erhalten wird oder durch weiteres Erwärmen auf bspw. 60 bis 100 °C vollständig in Lösung gebracht wird.

Beispiele

Beispiel 1

Ein 2,5 l Kreislaufreaktor mit Temperatur- und pH-Messung, Wärmetauscher und Dosiersystem mit statischem Mischer wurde kontinuierlich betrieben. Das Dosiersystem bestand aus einem Glasrohr im Reaktorkreislauf mit getrennten Stutzen für Cyanamid, Natronlauge und Chlorcyan. Unmittelbar nach diesen Dosierstutzen befand sich eine Mischstrecke (\varnothing 1,6 cm, Länge 5 cm) mit Sulzer-Mischelementen. Die durchschnittliche Umlaufmenge betrug 14 l/min. Zum Start wurde der Reaktor mit Wasser von 60 °C befüllt und dann die Dosierung der Rohstoffe begonnen.

Über Schlauchpumpen werden folgende Mengen pro Stunde zudosiert:

Rohstoff	Konzentration	Menge/h	Mol/h
Cyanamid	50,1 %	515 g	6,13
Natronlauge	28,0 %	1 857 g	13,00

Gleichzeitig wurde technisches Chlorcyan gasförmig so eingeleitet, daß ein pH-Wert von 7,5 bis 8,0 eingehalten wurde. Der Verbrauch wurde mit 370 g/h (6,02 Mol/h) bezogen auf Reinsubstanz bestimmt. Bei dieser Dosierung ergab sich eine durchschnittliche Verweilzeit von 1 Stunde 35 Minuten im Reaktor. Der Wärmetauscher wurde mit Kühlwasser so beaufschlagt, daß sich eine Reaktionstemperatur von 70 bis 75 °C einstellte. Die zudosierten Volumina wurden über einen freien Überlauf abgenommen und über eine Schüttung mit gepulverter Aktivkohle (10 g pro 15 l Reaktionslösung) in einen Pufferbehälter geleitet. Der Pufferbehälter wurde während der Befüllung auf 75 °C gehalten und anschließend mit einer linearen Kühlkurve innerhalb von 7,5 Stunden auf 0 °C abgekühlt. Durch wechselseitige Befüllung zweier Puffergefäße konnte die Reaktion kontinuierlich geführt werden. Nach der Kristallisation wurde das Produkt auf einer Filternutsche abgesaugt und mit 500 ml Eiswasser pro kg Filterkuchen gewaschen.

Es wurde Natrium-Dicyanamid in einer Reinheit von 100 % ohne nachweisbare Verunreinigung an Dicyandiamid oder Natrium-N-

Kreislaufmenge: 210 l/Stunde
Konstantes Molverhältnis Natriumhydroxid zu Cyanamid = 2,18
Konzentration Cyanamid: 50,0 %
Konzentration Natronlauge: 28,0 %
Temperatur im Kreislaufreaktor: 70 bis 75 °C
Düsendruck: 1,4 bar
pH-Wert: 7,2 - 8,0

Dosierraten:
Cyanamid: 925 g/Stunde = 11,01 Mol/Stunde
Natronlauge: 3430 g/Stunde = 24,01 Mol/Stunde
Chlorcyan (96 %ig): 705 g/Stunde = 11,01 Mol/Stunde

Zum Start wurde der Kreislaufreaktor mit Wasser von 70 °C befüllt und die Kreislaufmenge eingestellt. Dann wurde die Dosierung der Rohstoffe gestartet, wobei die Chlorcyanmenge so geregelt wurde, daß die Innentemperatur bei äußerer Kühlung mit Kühlwasser (18 °C) im Bereich 70 bis 75 °C blieb. Die flüssigen Komponenten Cyanamid und Natronlauge wurden mit dem konstanten Molverhältnis über regelbare Schlauchpumpen pH-kontrolliert zugespeist. Über den freien Überlauf wurde die Produktlösung im Pufferbehälter gesammelt und nach dessen Füllung in einen gerührten Kristallisierungsbehälter abgelassen. Innerhalb von 4 Stunden wurde über eine lineare Kühlkurve auf 0 °C abgekühlt und das Produkt durch Filtration auf einer Saugnutsche isoliert. Es wurde mit 500 ml Eiswasser pro kg Filterkuchen nachgewaschen und im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

Auf diese Weise wurden pro Stunde 803 g (= 82 % d. Th) Natrium-Dicyanamid mit einer Reinheit von 98,5 % erhalten. Als einzige Verunreinigung > 0,1 % war Natriumchlorid mit 1,3 % enthalten.

Während der Reaktion bildeten sich bereits Kristalle, die sich allerdings im beheizten Puffergefäß wieder auflösten. Es wurden nach der entsprechenden Aufarbeitung 690 g/Stunde (79 % d. Th) Natrium-Dicyanamid in einer Reinheit von 97,6 % erhalten.

Beispiel 7

Entsprechend Beispiel 6 wurde Natrium-Dicyanamid kontinuierlich hergestellt, mit dem Unterschied, daß eine 15 Gew.-%ige Natronlauge verwendet wurde. Folgende Mengen wurden dabei pro Stunde dosiert:

820 g (9,8 Mol) Cyanamid (50 %ig)

5700 g (20,4 Mol) Natronlauge (15 %ig)

600 g (9,4 Mol) Chlorcyan (96 %ig)

Dabei wurde eine rotbraune Lösung erhalten, die bei 55 °C über eine Aktivkohleschüttung (1 g pro Liter Lösung) mit einer Verweilzeit von 10 min. gefahren wurde. Die filtrierte Lösung wurde dann im Vakuum (ca. 200 mbar) soweit eingedampft, daß bei 60 °C ein dünner Kristallbrei entsteht. Dieser Brei wurde innerhalb von 3 Stunden auf 0 °C linear abgekühlt und das Produkt in üblicher Weise isoliert.

Es wurden pro Stunde 730 g (87 % d. Th) Natrium-Dicyanamid mit einer Reinheit von 97,2 % erhalten. Der Anteil an Natriumchlorid im Produkt betrug 2,4 %.

